

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*pervenute all'Accademia sino al 16 agosto 1903.*

**Matematica.** — *Ricerche gruppali sulle equazioni della dinamica.* Nota III di GUIDO FUBINI, presentata dal Socio LUIGI BIANCHI.

4. Passerò ora alla trattazione di quei problemi, le cui equazioni differenziali ammettono un gruppo continuo. E userò le notazioni della mia Memoria citata sui gruppi geodetici. Ossia se  $\Sigma a_{ik} dx_i dx_k$  è una forma quadratica e  $X$  una trasformazione geodetica, indicherò con  $\Sigma (a_{ik} + \varepsilon a'_{ik}) dx_i dx_k$  (dove  $\varepsilon$  è una costante infinitesima) la forma  $\Sigma a_{ik} dx_i dx_k + \varepsilon X(\Sigma a_{ik} dx_i dx_k)$ . Indicherò con  $A_{ik}$  i complementi algebrici di  $a_{ik}$  in  $|a_{ik}|$  divisi per  $|a_{ik}|$ , con  $\left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ l \end{smallmatrix} \right\}$  i simboli di Christoffel di seconda specie, con  $A_{ik} + \varepsilon A'_{ik}$ ,  $\left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ l \end{smallmatrix} \right\} + \varepsilon \left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ l \end{smallmatrix} \right\}'$  le quantità analoghe per  $\Sigma (a_{ik} + \varepsilon a'_{ik}) dx_i dx_k$ . Se  $X = \Sigma \xi_r \frac{\partial}{\partial x_r}$  è (cfr. Mem. cit.):

$$(10) \left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ l \end{smallmatrix} \right\}' = \frac{\partial^2 \xi_l}{\partial x_i \partial x_k} + \sum_r \left( \xi_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ l \end{smallmatrix} \right\} + \left\{ \begin{smallmatrix} ir \\ l \end{smallmatrix} \right\} \frac{\partial \xi_r}{\partial x_k} + \left\{ \begin{smallmatrix} kr \\ l \end{smallmatrix} \right\} \frac{\partial \xi_r}{\partial x_i} - \left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ r \end{smallmatrix} \right\} \frac{\partial \xi_l}{\partial x_r} \right).$$

Se con  $\Sigma b_{ik} dx_i dx_k$  indico un'altra forma quadratica, indicherò per distinguere con un indice "b" le quantità analoghe per questa forma. Con  $(\Sigma a_{ik} dx_i dx_k, A_i)$  indico un problema dinamico di cui  $\Sigma a_{ik} \frac{dx_i dx_k}{dt^2}$  è la

forza viva,  $A_i$  sono le forze impresse. Sia  $(\sum b_{ik} dx_i dx_k, B_i)$  un altro problema dinamico che con esso abbia comune le equazioni dei movimenti (cfr. Painlevé, loc. cit.); siano  $B_{ik}$  le quantità analoghe alle  $A_{ik}$  per questo secondo problema; le equazioni dei movimenti sono rispettivamente, per i due problemi:

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} + \sum_{r,s} \left\{ \begin{matrix} rs \\ i \end{matrix} \right\} \frac{dx_r dx_s}{dt^2} = \sum_r A_{ir} A_r ; \quad \frac{d^2 x_i}{dt^2} + \sum_{r,s} \left\{ \begin{matrix} rs \\ i \end{matrix} \right\}_b \frac{dx_r dx_s}{dt^2} = \sum_r B_{ir} B_r .$$

Quindi  $\left\{ \begin{matrix} rs \\ i \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} rs \\ i \end{matrix} \right\}_b$  e perciò (cfr. la mia Mem. cit.) saranno identiche le geodetiche relative alle due forme quadratiche; di più poichè

$$\frac{\partial \log \sqrt{|a_{ik}|}}{\partial x_l} = \sum_r \left\{ \begin{matrix} rl \\ l \end{matrix} \right\} = \sum_r \left\{ \begin{matrix} rl \\ l \end{matrix} \right\}_b = \frac{\partial \log \sqrt{|b_{ik}|}}{\partial x_l}$$

i discriminanti delle due forme differiranno per un fattore costante. Sono ben noti i tipi di spazii <sup>(1)</sup> su cui si corrispondono le geodetiche. Basta ora tra questi scegliere quelli, i discriminanti dei quali differiscono solo per un fattore costante. Troviamo così subito che due tali spazii sono riducibili al tipo

$$(11) \quad ds^2 = \sum_1^{n_1} a_{ik}^{(1)} dx_i dx_k + \sum_{n_1+1}^{n_2} a_{ik}^{(2)} dx_i dx_k + \dots + \sum_{n_{m-1}+1}^{n_m} a_{ik}^{(m)} dx_i dx_k .$$

$$(12) \quad ds^2 = C_1 \sum_1^{n_1} a_{ik}^{(1)} dx_i dx_k + C_2 \sum_{n_1+1}^{n_2} a_{ik}^{(2)} dx_i dx_k + \dots + C_m \sum_{n_{m-1}+1}^{n_m} a_{ik}^{(m)} dx_i dx_k .$$

dove  $C_1, C_2, \dots, C_m$  sono costanti,  $n_1, n_2, \dots, n_m$  sono interi e le  $a_{ik}^{(i)}$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ) dipendono dalle  $x_r$  ( $r = n_{i-1} + 1, n_{i-1} + 2, \dots, n_i$ ). (Si intende che  $n_0 = 0$ ). Il numero intero  $m$  può essere uguale a 1. Se  $m > 1$

diremo che l'elemento lineare (11) è spezzabile: la  $\sum_{n_{i-1}+1}^{n_i+1} a_{rs}^{(i+1)} dx_r dx_s$  sarà

detta l'elemento parziale «  $i + 1$  »<sup>esimo</sup> anche se  $n_{i+1} - n_i = 1$ . E abbiamo con questo linguaggio: che se l'elemento lineare B corrispondente a un problema dinamico non è spezzabile neppure con un cambiamento di variabili, allora a quei problemi dinamici che hanno comuni con questo le equazioni dei movimenti corrispondono elementi lineari simili all'elemento B.

Chiaramente possiamo supporre che ciascuno degli elementi parziali non sia spezzabile in elementi parziali neppure con un cambiamento di variabili, perchè se così fosse e p. es. l'elemento parziale «  $i$  »<sup>esimo</sup> si potesse con un cambiamento di variabili  $x_{n_{i-1}+1}, x_{n_{i-1}+2}, \dots, x_{n_i}$  ridurre alla somma S di altri elementi lineari, sostituiremmo in (11) al posto di detto elemento, la somma S a cui esso equivale. Le variabili dell' $i$ <sup>esimo</sup> elemento parziale si diranno di specie  $i$ .

(1) Levi-Civita (Annali di Matematica, 1896).



Notiamo di più che le  $A_{ik}$  per l'elemento (11) se  $m > 1$ , ed  $i, k$  sono di specie differenti sono nulle, le  $\left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ l \end{smallmatrix} \right\}$  se  $m > 1$  e  $i, k, l$  non sono della stessa specie sono pure nulle. Di più se  $i, k, l$  sono della stessa specie per es. della  $r^{esima}$  le  $A_{ik}$ ,  $\left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ l \end{smallmatrix} \right\}$  sono identiche tanto calcolate rispetto all'elemento totale, quanto rispetto all'elemento parziale  $r^{esimo}$ . Se noi prendiamo un elemento lineare  $B = \sum_{n_{r-1}+1}^{n_r} b_{ik}(x_{n_{r-1}+1}, x_{n_{r-1}+2}, \dots, x_{n_r}) dx_i dx_k$

tale che i simboli relativi  $\left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ l \end{smallmatrix} \right\}$  siano identici ai simboli corrispondenti per l'elemento (11), avremo perciò per un'osservazione precedente e poichè l'elemento parziale  $r^{esimo}$  non è spezzabile, che  $B$  è simile a questo elemento parziale.

Se noi vogliamo esprimere che il problema  $(ds^2, A_i)$  dove  $ds^2$  ha il valore (11), e  $A_i$  sono le forze, è tale che le equazioni differenziali corrispondenti ammettono il gruppo generato da  $X = \sum_1^{n_m} \xi_r \frac{\partial}{\partial x_r}$ , troviamo subito le

condizioni  $\left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ l \end{smallmatrix} \right\}' = 0$  ( $i, k, l = 1, 2, \dots, n_m$ ) insieme all'altra condizione (che scriveremo più tardi) che il sistema covariante delle  $A_i$  sia invariante per il nostro gruppo. Studiamo ora dapprima il sistema delle  $\left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ l \end{smallmatrix} \right\}' = 0$ . Se  $i, k, l$  sono di una stessa specie, p. es. della specie  $r^{esima}$ , si riconosce subito dalle (11) per le osservazioni fatte poc'anzi che queste ultime equazioni non mutano per nulla se invece di scriverle per la  $X$  e per l'elemento totale

le scriviamo per la  $Y^{(r)} = \sum_{n_{r-1}+1}^{n_r} \xi_t \frac{\partial}{\partial x_t}$  (che chiameremo la  $r^{esima}$  trasformazione parziale) e per l' $r^{esimo}$  elemento lineare parziale. Per questo elemento la  $Y^{(r)}$  è perciò geodetica, ossia ne trasforma in sè le geodetiche; di più la  $Y^{(r)}$  ne moltiplica il discriminante per una costante. *Ma poichè per ipotesi detto elemento lineare non è spezzabile, la  $Y^{(r)}$  sarà per questo elemento una trasformazione simile* per un teorema poco fa enunciato. Studiamo ora le equazioni  $\left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ l \end{smallmatrix} \right\}' = 0$ , quando  $i, k, l$  non appartengano alla stessa specie. Siano  $i, k, l$  simboli di specie differenti; questa equazione si riduce alla

$$(12) \quad \frac{\partial^2 \xi_l}{\partial x_i \partial x_k} = 0$$

(specie di " $l$ "  $\neq$  specie di  $i \neq$  specie di  $k \neq$  specie di  $l$ ).

Siano invece  $i, k$  di una stessa specie distinta dalla specie di  $l$ . L'equazione  $\left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ l \end{smallmatrix} \right\}' = 0$  diventa:

$$(13) \quad \frac{\partial^2 \xi_l}{\partial x_i \partial x_k} - \sum_t \left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ t \end{smallmatrix} \right\} \frac{\partial \xi_l}{\partial x_t} = 0$$

(specie  $t =$  specie  $i =$  specie  $k \neq$  specie di  $l$ )

dove la  $t$  prende successivamente i valori dei simboli della specie di  $i, k$ .

Infine se  $i, l$  sono di una stessa specie differente dalla specie di  $k$ , la  $\left\{ \begin{smallmatrix} ik \\ l \end{smallmatrix} \right\}' = 0$  diventa:

$$\frac{\partial^2 \xi_l}{\partial x_i \partial x_k} + \sum_t \left\{ \begin{smallmatrix} it \\ l \end{smallmatrix} \right\} \frac{\partial \xi_t}{\partial x_k} = 0$$

(specie  $t =$  specie di  $i =$  specie di  $l \neq$  specie di  $k$ )

le quali ultime ci danno

$$(14) \quad \frac{\partial \xi_l}{\partial x_i} + \sum_t \left\{ \begin{smallmatrix} it \\ l \end{smallmatrix} \right\} \xi_t = g_{li} \quad (\text{specie } t = \text{specie } i = \text{specie di } l)$$

dove  $g_{li}$  è funzione delle sole variabili della specie degli indici  $i, t, l$ . Notiamo che se  $i, t, l$  sono di specie  $r^{esima}$ , le equazioni che dicono essere la  $r^{esima}$  trasformazione parziale un puro movimento per l' $r^{esimo}$  elemento parziale si possono scrivere

$$\sum_v (a_{iv}^{(r)} g_{vk} + a_{kv}^{(r)} g_{vi}) = 0 \quad (r = \text{specie } i = \text{specie } v = \text{specie } k).$$

Infatti per le (14) queste equazioni equivalgono alle equazioni di Killing.

In particolare perciò se le  $g_{ik}$  ( $r =$  specie  $i =$  specie  $k$ ) sono tutte nulle per una trasformazione infinitesima  $Y$  che operi soltanto sulle variabili di specie  $r$ , la  $Y$  è un movimento per l' $r^{esimo}$  elemento parziale; i movimenti di questo tipo per una forma quadratica si diranno da noi movimenti speciali. Per semplicità indichiamo con  $(ds^2)_r$  l' $r^{esimo}$  elemento parziale; e se con  $X_i$  indichiamo una trasformazione infinitesima, indichiamo con  $X_i^{(r)}$  la corrispondente  $r^{esima}$  trasformazione parziale; sia ora  $X$  una trasformazione infinitesima che trasformi in sè le equazioni dei movimenti; siano  $Y_1^{(r)} Y_2^{(r)} \dots Y_{t_r}^{(r)}$  tutte le trasformazioni simili ammesse dall'elemento parziale  $r^{esimo}$ ; anzi, poichè un gruppo di similitudini a  $t_r$  parametri o è tutto formato di puri movimenti o contiene un sottogruppo a «  $t_r - 1$  » parametri tutto formato di movimenti, noi potremo supporre che *al più* una sola delle  $Y$  precedenti, per es. la  $Y_1^{(r)}$  sia una similitudine effettiva e che le altre siano puri movimenti. Allora poichè la trasformazione parziale  $X^{(r)}$  è pure una similitudine per  $(ds^2)_r$ , sarà  $X^{(r)} = \sum_{i=1}^{t_r} g_i Y_i^{(r)}$  dove le  $g_i$  saranno funzioni



delle variabili  $x$ , che non sono di specie  $r^{esima}$ . Di più se la  $Y_1^{(r)}$  non fosse un puro movimento, ma una similitudine propria, la  $\varphi_1$  dovrebbe essere una costante. Se ora esistono almeno tre specie distinte e se  $m, n$  sono due indici di specie distinta tra di loro e della specie  $r^{esima}$ , sarà per le (12)

$$\sum_{i=1}^{tr} \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial x_m \partial x_n} Y_i^{(r)} = 0$$

ossia, poichè le  $Y_i^{(r)}$  sono linearmente indipendenti,  $\frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial x_m \partial x_n} = 0$ . Cioè le funzioni  $\varphi_i$  saranno somma di una funzione delle variabili di I<sup>a</sup> specie, di una funzione delle variabili di II<sup>a</sup> specie ecc. Ricordando però che le  $\varphi_i$  non contengono le variabili di specie  $r^{esima}$ , potremo perciò porre

$$\varphi_i = \psi_i^{(1)} + \dots + \psi_i^{(r-1)} + \psi_i^{(r+1)} + \dots + \psi_i^{(m)}$$

dove con  $\psi_i^{(t)}$  indichiamo una funzione delle variabili di specie  $t^{esima}$  e dove, se  $Y_1^{(r)}$  fosse una similitudine propria per  $(ds^2)_r$  le  $\psi_1^{(t)}$  sarebbero altrettante costanti.

Sostituendo nelle (13) e ricordando che le  $Y_i^{(r)}$  sono linearmente indipendenti, troviamo subito che le  $\psi_i^{(t)}$  che sono funzioni soltanto delle variabili di specie  $t^{esima}$ , hanno rispetto  $(ds^2)_t$  nulle tutte le derivate seconde covarianti; ma è facile riconoscere, usando di una osservazione del professore Levi-Civita (cfr. Ricci, *Sui gruppi continui di movimenti* ecc. Società dei XL 1899, pag. 77-78) che se una funzione  $u$  ha le derivate seconde covarianti nulle rispetto a una forma  $\sum a_{ik} dx_i dx_k$ , allora

$$Z = \sum_{r,s} A_{rs} \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_r}$$

è per la forma un movimento infinitesimo. Infatti, anche senza usare del calcolo assoluto, notiamo che le condizioni affinchè  $Z$  sia un movimento per la forma sono le:

$$\sum_{r,s} \left[ A_{rs} \frac{\partial u}{\partial x_s} \frac{\partial a_{ik}}{\partial x_r} + a_{ir} \frac{\partial}{\partial x_k} \left( A_{rs} \frac{\partial u}{\partial x_s} \right) + a_{kr} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( A_{rs} \frac{\partial u}{\partial x_s} \right) \right] = 0$$

ossia

$$2 \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_k} + \sum_s \frac{\partial u}{\partial x_s} \left\{ \sum_r A_{sr} \frac{\partial a_{ik}}{\partial x_r} + a_{ir} \frac{\partial A_{rs}}{\partial x_k} + a_{kr} \frac{\partial A_{rs}}{\partial x_i} \right\} = 0$$

ossia

$$2 \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_k} + \sum_s \frac{\partial u}{\partial x_s} \left\{ \sum_t A_{st} \left( \frac{\partial a_{ik}}{\partial x_t} - \frac{\partial a_{it}}{\partial x_k} - \frac{\partial a_{kt}}{\partial x_i} \right) \right\} = 0$$

ossia

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_k} - \sum_s \left\{ \begin{matrix} ik \\ s \end{matrix} \right\} \frac{\partial u}{\partial x_s} = 0 \quad \text{c. d. d.}$$

Se perciò di una forma quadratica conosciamo il gruppo completo dei movimenti, potremo con sole quadrature determinare le *eventuali* funzioni corrispondenti a derivate seconde covarianti nulle.

Esaminiamo ora infine le (14). Se noi in esse al posto delle  $\xi_i$  sostituiamo successivamente i coefficienti di  $Y_1^{(r)}$ ,  $Y_2^{(r)}$  ...  $Y_{tr}^{(r)}$  e indichiamo  $q_{ti}^{(s)}$  ( $s = 1, 2, \dots, t_r$ ), i risultati corrispondenti, queste equazioni diventano

$$(15) \quad \sum_s q_s q_{ti}^{(s)} = q_{ti} \quad (r = \text{specie } t = \text{specie } i)$$

dove le  $q_{ti}$  sono funzioni delle variabili della specie *resima*. Per il risultato generale che abbiamo in vista è inutile studiare più particolarmente queste equazioni. Ora notiamo che se  $X_i$  sono le forze impresse, è  $\sum X_i \delta x_i$  la loro potenza per un atto di movimento virtuale  $\delta x_i$ ; le  $X_i$  sono perciò un sistema covariante e perciò le  $\sum_s A_{rs} X_s = X^{(s)}$  formano un sistema controvariante. Se indichiamo ora con  $X_{r_1 r_2 \dots r_m}$ ,  $X^{r_1 r_2 \dots r_m}$  rispettivamente due sistemi uno covariante e uno controvariante e con  $\bar{X}_{r_1 \dots r_m}$ ,  $\bar{X}^{r_1 \dots r_m}$  le loro variazioni per una trasformazione  $X = \sum_r \xi_r \frac{\partial}{\partial x_r}$ , si ha (cfr. mia Mem. cit.)

$$\bar{X}_{r_1 \dots r_m} = X(X_{r_1 \dots r_m}) + \sum_t \left( X_{tr_2 \dots r_m} \frac{\partial \xi_t}{\partial x_{r_1}} + X_{r_1 tr_3 \dots r_m} \frac{\partial \xi_t}{\partial x_{r_2}} + \dots \right)$$

$$\bar{X}^{r_1 \dots r_m} = X(X^{r_1 \dots r_m}) - \sum_t \left( X^{tr_2 \dots r_m} \frac{\partial \xi_{r_1}}{\partial x_t} + X^{r_1 tr_3 \dots r_m} \frac{\partial \xi_{r_2}}{\partial x_t} + \dots \right).$$

Nel nostro caso avremo perciò ancora le equazioni

$$0 = \bar{X}_i = \sum_r \left( \xi_r \frac{\partial X_i}{\partial x_r} + X_r \frac{\partial \xi_r}{\partial x_i} \right)$$

o le equivalenti:

$$0 = \bar{X}^i = \sum_r \left( \xi_r \frac{\partial X^i}{\partial x_r} - X^r \frac{\partial \xi_i}{\partial x_r} \right)$$

o ciò ch'è lo stesso la trasformazione infinitesima  $\sum X^{(r)} \frac{\partial}{\partial x_r}$  è permutabile con la  $\sum \xi_r \frac{\partial}{\partial x_r}$ .

Otteniamo così finalmente:

*Per costruire tutti quei problemi dinamici tali che le equazioni differenziali dei corrispondenti movimenti ammettono un gruppo continuo indipendente dal tempo, e la cui forza viva è pure indipendente dal tempo*



si proceda nel modo seguente: Si costruiscano le forme quadratiche del tipo (11), dove ciascuna delle forme parziali (supposte p. es. non ulteriormente spezzabili) ammette un gruppo di similitudini (ridotto per qualcuna eventualmente all'identità); ciò che per i risultati dei miei lavori citati sappiamo fare con sole quadrature; per ciascuna di queste forme parziali si determinino le eventuali funzioni non costanti a derivate seconde covarianti nulle, ciò che abbiamo pure visto effettuabile con sole quadrature, perchè di ciascuna di queste forme conosciamo il gruppo completo di movimenti. Siano  $X_1^{(i)} \dots X_{m_i}^{(i)}$  i movimenti infinitesimi della «  $i$  »-esima forma parziale,  $\varphi_1^{(i)} \dots \varphi_{n_i}^{(i)}$  le funzioni corrispondenti a derivate seconde covarianti nulle (per qualche valore di  $i$  potrà essere  $n_i = 0$  oppure  $m_i = 0$ ) e siano  $Y_1 \dots Y_\sigma$  le eventuali trasformazioni simili ammesse da qualcuna di queste forme. Consideriamo il gruppo generato dalle  $Y$ , dalle  $X$  e da quelle trasformazioni infinitesime

$$\sum_{p,l} \varphi_p^{(j)} X_l^{(i)} \text{ dove } i, j = 1, 2, \dots, m, (i \neq j)$$

(se  $m$  sono le forme parziali) ( $p = 1, 2, \dots, n_j$ ), ( $l = 1, 2, \dots, m_i$ ) che soddisfanno alle (14). Sia  $\Gamma$  o questo gruppo o un suo sottogruppo qualsiasi e sia  $\sum X^{(v)} \frac{\partial}{\partial x_i}$  una trasformazione infinitesima permutabile con ogni trasformazione di  $\Gamma$  (eventualmente identicamente nulla). I problemi dinamici  $(ds^2, X_i)$  dove  $ds^2$  è la forma (11),  $X_i = \sum_v a_{iv} X^{(v)}$  sono tali che le corrispondenti equazioni differenziali ammettono il gruppo  $\Gamma$  e sono anzi i più generali problemi di questo tipo.

I risultati precedenti non cambiano sostanzialmente (come è agevole verificare) se una delle forme parziali si riduce a una forma su una sola variabile, ossia al quadrato del differenziale di una sola variabile.

È ora chiaro senz'altro, come ci attestano i metodi di Lie, che l'integrazione dei problemi precedenti deve presentare notevoli particolarità: particolarità che non è per nulla difficile rilevare e di cui per ora io non mi occuperò, per non allungare il presente lavoro.

**Fisica.** — *Su alcune misure fotometriche.* Nota di A. POCHETTINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Scopo della presente ricerca è di studiare l'andamento dell'intensità della luce solare nella sua parte più rifrangibile, quale noi la riceviamo negli strati inferiori dell'atmosfera, e quindi cercar di portar un contributo alla conoscenza dell'assorbimento per parte dell'atmosfera, sia mediante misure fatte corrispondentemente a varie altezze del sole sull'orizzonte, sia rispetto all'altezza del luogo d'osservazione sul livello del mare.

Numerose sono le ricerche e le disposizioni sperimentali intese a valutare queste variazioni, ma i risultati non vanno molto d'accordo, il che dipende da tre cause distinte:

I. Dalla difficoltà di avere numeri concordanti, anche per misure fatte in diversi tempi da uno stesso osservatore, causata dalla grande influenza che sul fenomeno esercitano elementi a noi ancora ignoti e variabilissimi da un momento all'altro, come per es. le condizioni meteorologiche, specialmente l'umidità, degli strati superiori dell'atmosfera e a noi inaccessibili;

II. Dalla difficoltà inerente alle misure fotometriche in genere, nella massima parte delle quali ci si deve rimettere alla sensibilità maggiore o minore del nostro organo della vista;

III. Dalla mancanza di un'esatta nozione della parte dello spettro solare che interviene nella misura e dal diverso assorbimento che l'atmosfera esercita su raggi di diversa lunghezza d'onda.

Lasciando da parte gli studi riguardanti la parte meno rifrangibile dello spettro solare, le ricerche fotometriche della luce del sole si possono distinguere in due categorie:

I. Ricerche sull'estinzione nell'atmosfera principalmente della parte visibile dello spettro solare;

II. Ricerche sull'assorbimento operato dall'aria sui raggi chimici della luce solare.

Nelle prime vennero sempre usati apparecchi fotometrici ordinari o modificazioni di essi per renderli più adatti allo scopo speciale, nelle seconde vennero quasi esclusivamente usate le proprietà chimiche di quella parte dello spettro solare. Come si vede, se si eccettuano le antiche misure di Bunsen e Roscoe, interviene sempre nel giudicare della variazione dell'intensità luminosa, la sensibilità più o meno grande dell'occhio dell'osservatore.

Un tentativo di compiere misure fotometriche senza ricorrere al giudizio del nostro organo della vista venne fatto dai sigg. Elster e Geitel



usando il loro attinometro fotoelettrico. Questo consiste in una sfera di zinco amalgamata di fresco e di un elettrometro; si carica la sfera ad un dato potenziale negativo, quindi la si espone alla luce del sole, e dopo un certo tempo se ne determina nuovamente il potenziale. Per le leggi della dispersione fotoelettrica, la quantità di elettricità ceduta dalla sfera all'aria (l'elettricità perduta attraverso il sostegno isolante bisogna determinarla prima con un'esperienza preliminare in cui la palla di zinco non sia esposta alla luce) è, *caeteris paribus*, proporzionale all'intensità della luce agente, la quale corrisponde alla parte più rifrangibile dello spettro dal bleu all'ultravioletto.

Questo fotometro risolve bene la seconda delle difficoltà cui accennavo in principio, ma presenta vari inconvenienti:

I. La sensibilità dipende in grande misura dallo stato superficiale della sfera di zinco,

II. La misura richiede un certo tempo che va determinato con ogni esattezza,

III. Durante la misura le condizioni e del cielo e della palla di zinco possono cambiare, il che si presenta specialmente durante le osservazioni nell'alta montagna.

Ho pensato di ovviare tutte queste difficoltà usando come apparecchio fotometrico le cellule fotoelettriche al Potassio.

Esse sono costituite da una capsula di vetro sottile nel cui interno trovasi colata una calotta di K puro lucente, di fronte alla superficie piana di questa calotta si protende un sottile filo di alluminio. Se si pone in comunicazione la superficie di potassio col polo negativo di una pila secca e il positivo col filo d'alluminio e con un elettrometro qualunque, non appena la superficie del potassio viene colpita dalla luce la tensione all'elettrometro diminuisce, e diminuisce più o meno a seconda dell'intensità e della specie di luce adoperata e precisamente diminuisce tanto più quanto più la luce usata è intensa e ricca dei raggi più rifrangibili. La proporzionalità fra la diminuzione del potenziale della calotta di potassio e l'intensità luminosa non si verifica sempre per qualunque intensità, per qualunque cellula e per una stessa cellula per qualunque tempo.

È noto infatti che queste cellule fotoelettriche col tempo (1 anno circa) perdono  $\frac{2}{3}$  della propria sensibilità; in questo stato di minore sensibilità la proporzionalità fra l'effetto fotoelettrico (quoziente della diminuzione di potenziale e il potenziale iniziale) e l'intensità luminosa si verifica solo più entro certi limiti abbastanza ristretti.

Di più l'effetto non rimane lo stesso qualunque sia il potenziale iniziale, quindi per ottenere risultati paragonabili occorre partire sempre dallo stesso punto.

Se questo metodo di misura fotometrica richiede una preparazione un po' lunga e una calibrazione della cellula ogni tanto, presenta dei vantaggi reali:





l'altezza del sole come quella della luce solare, ma in modo da essere più grande per piccole altezze; del resto poi l'azione della luce diffusa è così piccola rispetto a quella del sole che si può ben trascurarla, essa secondo le esperienze di Masch fatte col metodo fotografico ammonta appena a 0,05 % di quella della luce solare diretta.

Le misure vennero compiute in due località diverse, a Conegliano (Treviso) e nella Capanna Margherita sulla punta Gnifetti del M. Rosa; nella prima località l'altezza sul livello del mare della Stazione d'osservazione è di m. 80 circa, nella seconda di m. 4559.

Naturalmente i momenti in cui si fecero le osservazioni vennero scelti quando l'aria era il più possibilmente limpida almeno nelle vicinanze del sole; per giudicare di questa purezza si badò bene che il sole non fosse circondato da un anello più luminoso che il resto del cielo.

Il numero delle osservazioni, causa la necessità di queste condizioni eccezionali, non fu molto grande: in Conegliano si poterono utilizzare le osservazioni di 11 giorni completi; sul M. Rosa malgrado una permanenza di circa 12 giorni non poterono utilizzarsi che 34 osservazioni, che per la loro distribuzione nella giornata consentono di aver un'idea dell'andamento diurno della radiazione solare per questa parte più rifrangibile dello spettro.

Prima di esporre i risultati noterò che una prima graduazione della cellula per scegliere la grandezza del diaframma venne fatta verso i primi d'agosto 1901, un'altra più accurata dopo la salita del M. Rosa verso la metà di settembre dello stesso anno.

L'effetto fotoelettrico venne calcolato dividendo sempre l'abbassamento di potenziale pel potenziale iniziale, e quest'effetto non venne mai valutato rispetto ad una unità di luce; i numeri quindi che riporto hanno dunque solo un valore relativo; relativo da ora ad ora per le osservazioni fatte nella stessa località, da luogo a luogo per quelle compiute in località diverse.

Ciò posto ecco i risultati per la Stazione di Conegliano raccolti nella seguente tabella: nella prima riga sono riportate le ore cui si riferiscono le misure, nella seconda sono riportati i valori medi dell'effetto fotoelettrico, nella terza i numeri delle osservazioni dalle quali venne dedotto il corrispondente valor medio dell'effetto fotoelettrico.

Ora	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Effetto fotoelettrico	0,03	0,07	0,10	0,16	0,23	0,24	0,22	0,14	0,11	0,07	0,03	0,01
Numero di osservazioni	15	18	12	17	15	15	20	13	15	17	11	11

Questi numeri sono riportati graficamente nel diagramma seguente (spez-

zata intera) ove sulle ascisse sono riportate le ore (1 ora = 1 cm.) e sulle ordinate gli effetti fotoelettrici moltiplicati per 100.

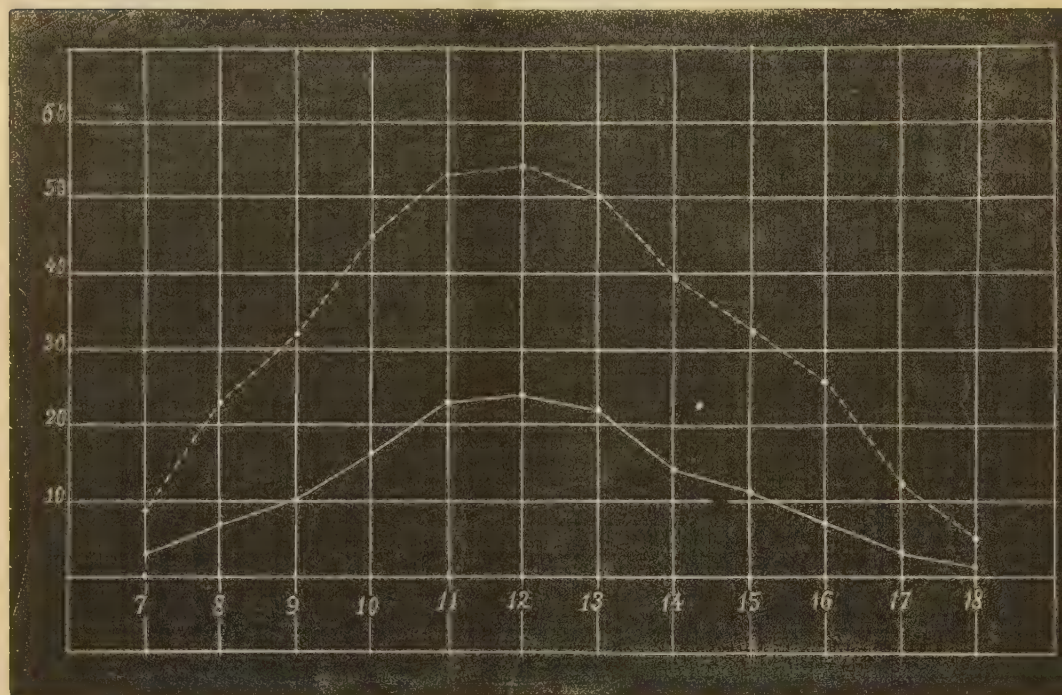


FIG. 2.

Da questo tracciato si vede:

I. La massima intensità osservata si ha alle ore 12,

II. I valori nel pomeriggio sono quasi eguali a quelli simmetrici del mattino.

III. Verso le 14 si ha una diminuzione sensibile d'intensità, questa diminuzione fu già osservata da Roscoe e Thorpe; però bisogna notare che non è evidente in tutte le serie d'osservazioni, e che in ogni caso la diminuzione è molto minore di quella da essi osservata.

Naturalmente questo vale pei mesi di agosto e settembre durante i quali si fecero le misure.

Durante queste osservazioni vennero anche fatte le osservazioni meteorologiche ordinarie, ma esse non hanno una grande importanza, giacchè nel caso nostro importerebbe specialmente di conoscere quali siano le condizioni specialmente di umidità, nelle alte regioni ove è difficile arrivare a risultati attendibili colle formole ordinarie che sono verificate solo in condizioni eccezionali.

Le misure fatte al Monte Rosa sono le seguenti che riporto per disteso nella seguente tabella, ove in prima colonna è segnata la data, nella seconda



l'ora, nella terza la pressione letta ad un Fortin, nella quarta la temperatura della cellula, nelle quinta e sesta le temperature dei termometri asciutto e bagnato di un psicrometro di Assmann ad aspirazione, nella settima poche misure di caduta di potenziale in Volta per metro, nell'ottava l'effetto fotoelettrico, nella nona la località, nella decima alcune note ed osservazioni.

Data	Ora	H	$t_c$	$t$	$t'$	$P_c$	Effetto fotoelet- trico	Località	Note
29. VIII	13	493,0	+8,0	+1,3	4,2	188	0,42	Capanna Gnifetti alt. 3647 m.	Calma. Cielo molto limpido.
"	14	..	..	..	..	..	0,34		
"	15	..	..	..	..	..	0,21		
30. VIII	17	..	..	..	..	..	0,09	Capanna Margherita. Altezza m. 4669.	Nuvole all'orizzonte.
"	18	..	..	..	..	..	0,04		
31. VIII	15	..	..	..	..	..	0,30		
"	16	441,0	-1,0	-1,6	-4,8	..	0,24		Vento forte di SSW.
"	17	441,0	+0,2	+0,1	-4	388	0,14		
2. IX	8	438,3	-2	-3	-4,8	75	0,22		Vento forte di W.
"	9½	..	..	..	..	75	0,35		
"	10	..	..	..	..	..	0,47		
3. IX	11	438,3	0,0	-0,4	-2,6	..	0,53		
4. IX	10	433,3	+2,0	+1	0,0	..	0,44		Vento debole di N; nuvole basse verso i 3000 metri.
"	11	433,3	+4,0	+2,8	+0,6	..	0,54		
"	12	433,3	+4,0	+3,9	+1,2	..	0,55		
"	13	..	..	..	..	..	0,52		
4. IX	15	433,2	+5,2	+4,6	+1,4	..	0,33		
5. IX	8	..	..	..	..	..	0,24		Vento di N fortissimo.
"	9	431,7	+2,0	+0,8	-3,0	..	0,31		Tutte le cime sono scoperte e tali si mantengono per tutta la giornata.
"	10	..	..	..	..	..	0,44		
"	11	431,7	+1,8	+0,8	0,0	..	0,52		
"	12	..	..	+0,8	-0,2	..	0,53		
"	13	..	..	..	..	..	0,48		
"	14	..	..	..	..	..	0,40		
"	15	431,6	-2	-1,8	-4,1	560	0,33		
"	16	..	..	..	..	..	0,26		
"	17	..	..	..	..	..	0,13		
"	18	432,0	-1,5	-1,9	-5	..	0,06		Alla sera alle 20 <sup>h</sup> tormenta.
6. IX	7	..	..	..	..	..	0,09		
7. IX	9	..	..	..	..	..	0,30		Atmosfera trasparente, vento debolissimo.
"	10	436,4	+1,8	+1,4	-3	..	0,45		
"	11	436,7	+3,0	+2,6	-1,4	..	0,52		
8. IX	14	..	..	+1,0	-1,4	..	0,38		
"	18	..	..	+1,8	-2,6	..	0,05		
9. IX	7	..	..	..	..	..	0,10		Cielo sereno, qualche cirro qua e là lontano dal sole.
"	8	437,0	+2,0	+1,5	-3,0	..	0,23		
"	9	..	..	..	..	..	0,32		

In tutto il giorno 1 settembre e in alcune ore degli altri giorni non si poterono far misure causa il tempo che non permise di uscire all'aperto o perchè il sole era coperto di nubi.

Raccogliendo in una tabella le osservazioni, come ho fatto precedentemente, abbiamo:

Ora	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Effetto fotoelettrico	0,09	0,23	0,32	0,45	0,53	0,54	0,50	0,39	0,32	0,25	0,12	0,05
Numero di osservazioni	2	3	4	4	4	2	2	2	3	2	3	3

E rappresentando questi numeri nel modo già usato si ottiene la spezzata tratteggiata (vedi diagramma).

Anche quì troviamo che il massimo d'intensità si ha verso il mezzogiorno e forse un poco prima; la curva dell'andamento dell'intensità non è più tanto simmetrica rispetto al mezzogiorno. Il rapporto fra le intensità alla stessa ora nelle due località non è costante per tutte le ore del giorno, varia da un valore più grande, da 3 a 4, per le ore prime ed ultime del giorno, ad uno più piccolo, circa 2, per le intensità più forti, cioè verso il mezzogiorno.

Altre misure eseguite in Conegliano durante giorni coperti o semicoperti, hanno dato dei risultati variabilissimi da volta a volta sull'assorbimento esercitato dalle nubi: in media potrei concludere che quando il cielo è nuvoloso, ma la posizione del disco solare si rileva ancora dietro le nubi, va perduto circa il 50-45 % dell'intensità della luce diretta; quando è completamente grigio coperto, tanto che non si riesce neppure più a distinguere la posizione del sole, allora si perde fino al 75-80 % dell'intensità dell'effetto fotoelettrico.

**Chimica-fisica.** — *Sulla formazione di cristalli misti fra cloruro e ioduro mercurici* <sup>(1)</sup>. Nota di M. PADOA e C. TIBALDI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel corso di esperienze fatte da uno di noi con G. Bruni per istudiare la produzione di soluzioni solide per sublimazione <sup>(2)</sup>, si presentarono riguardo a quelle formate da cloruro e ioduro di mercurio, alcuni fatti che non potevano facilmente spiegarsi a mezzo delle nozioni che si possedevano fino allora

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, 1902. I, 565.



sulle proprietà di queste speciali miscele isomorfe. Per tal ragione abbiamo voluto intraprendere lo studio di esse, per vedere fino a qual punto giungesse la solubilità allo stato solido delle due sostanze in parola, e per osservare gli eventuali fenomeni di trasformazione dei cristalli misti.

Quali debbano essere in simili casi i metodi sperimentali da adottare e l'interpretazione da darsi ai risultati ottenuti, lo insegnano assai bene i lavori teorici del Roozeboom<sup>(1)</sup> e quelli sperimentali di numerosi suoi scolari<sup>(2)</sup>.

L'isomorfismo cristallografico fra  $\text{HgCl}_2$  e  $\text{HgI}_2$  è assai spiccato, come si può rilevare dalle seguenti misure:

$\text{HgCl}_2$ :	rombico; a:b:c=0,6693:1:0,9356	p:p=111°,40 (Mitscherlich)
$\text{HgI}_2$ (giallo):	" ; a:b:c=0,6494:1: ?	p:p=114°,30 "

ed è accompagnato dalla formazione di cristalli misti, e non già di composti intermedi, ciò che fu già osservato dal Selmi<sup>(3)</sup>. È ben noto che il ioduro mercurico può esistere in due forme, l'una rossa, stabile a bassa temperatura, e l'altra gialla, stabile al disopra di circa 130°; la modificazione gialla è quella isomorfa col cloruro mercurico, mentre l'altra non vi si assomiglia affatto. Ora, i quesiti che ci siamo proposti, sono i seguenti: 1° vedere se la solubilità allo stato solido sia o no limitata, e cioè se esistano una o due serie di cristalli; 2° esaminare se il cloruro mercurico possa cristallizzare col ioduro nella forma rossa, e, nel caso affermativo, entro quali limiti; 3° studiare i fenomeni di trasformazione inerenti alle diverse modificazioni cristalline.

Per risolvere il primo quesito basta determinare la curva di congelamento delle due sostanze; le misure dei punti di congelamento delle diverse miscele furono eseguite impiegando sostanze purissime, che venivano per l'uso man mano sublimare. Adoperammo un termometro di Beckmann diviso in decimi di grado, immerso in 25 a 40 grammi di miscela contenuti in una larga provetta di vetro, senza tubulatura laterale (per evitare gli errori dovuti alla sublimazione di forti quantità di sostanza); la fusione e il congelamento della massa venivano ottenuti mantenendo la provetta immersa in una miscela fusa di antracene e fenantrene, la quale poteva senza inconvenienti esser riscaldata fino a 300°. Per quanto a temperature così elevate non sia facile nè agevole fare delle misure di punti di congelamento, pure questi vennero determinati con sufficiente precisione, potendosi quasi sempre ottenere soprafusioni di qualche decimo di grado. I risultati ottenuti sono i seguenti.

(1) Zeitschr. für physik. Ch. XXX, 385, 413.

(2) Van Eyk, ibidem, XXX, 430; Reinders, ibidem, XXXII, 494, ecc.

(3) Studi sperimentali e teorici di chimica molecolare. Fascicoli 3° e 4°, pp. 132-33.

Composizione delle miscele Mol. $\text{HgCl}_2$ in 100 mol. di miscela	Punti di congelamento	Composizione delle miscele Mol. $\text{HgCl}_2$ in 100 mol. di miscela	Punti di congelamento
0,0	254,0°	61,3	172,4°
5,9	242,7	63,6	180,3
11,6	230,5	66,6	188,9
21,2	210,1	67,7	194,7
27,5	199,2	69,4	198,8
33,8	185,7	75,4	214,1
39,3	174,1	78,6	222,9
44,3	163,5	82,1	232,9
49,1	153,3	85,7	241,2
52,8	147,8	90,2	252,7
56,0	150,0	92,8	258,9
58,8	161,2	98,2	270,6
		100,00	277,4

Mediante questi dati si traccia la curva di congelamento A C B (fig. 1) portando come ascisse i percenti in molecole dei due componenti e come ordinate i rispettivi punti di congelamento; tale curva è manifestamente formata di due rami che s'incontrano nel punto criodratice C. Il punto di fusione del criodrato (circa 145°) è a ben 109° al disotto di quello del ioduro puro, e a 132° al disotto del punto di fusione del cloruro puro. Dalla natura della curva ottenuta si deduce intanto che ha luogo la formazione di una serie discontinua di cristalli misti; inoltre, se ancora ve ne fosse bisogno, si esclude l'esistenza, in questo campo di temperature, di cloroioduri di mercurio, poichè nel caso che questi esistessero, si aggiungerebbe, come è noto, per ogni composto un nuovo ramo di curva. Ciò posto, abbiamo voluto vedere con una certa approssimazione fino a quali concentrazioni limiti possono cristallizzare il ioduro col cloruro ed il cloruro col ioduro. Perciò era necessario esaminare i cristalli che si separano inizialmente raffreddando lentamente miscele liquide di varie concentrazioni. La separazione di questi cristalli si faceva impiegando un apparecchio del tipo di quello che già ebbe ad usare il van Eyk (loc. cit.) per analoghe esperienze; una volta separati i cristalli, questi venivano analizzati nel seguente modo <sup>(1)</sup>: circa 1 gr. di sostanza veniva sciolto in una soluzione d'iposolfito sodico al 30 %; poi si precipitava il solfuro di mercurio con solfuro ammonico. Il solfuro mercurico veniva raccolto filtrando alla pompa con un crogiuolo di Gooch e lavato con una soluzione diluita di cloruro ammonico, poi con alcool, indi seccato a 100°. Dalla quantità di solfuro si deduceva facilmente la composizione dei cristalli. Per ogni miscela si facevano in generale due analisi. Gli errori

<sup>(1)</sup> Meusel, Berichte III, 125.



non superavano mai il 0,3 % di mercurio. Ecco i dati relativi alle esperienze eseguite:

Miscele liquide molecole % di $\text{HgCl}_2$	Cristalli impiegati nell'analisi	$\text{HgS}$ trovato	Molecole % di $\text{HgCl}_2$ nei cristalli	Valore medio di $C_s$
$C_1$	gr.	gr.	$C_s$	
85,7	1,0182	0,8278	92,0	92,2
"	1,0300	0,8396	92,4	
69,4	1,0042	0,7544	79,2	79,6
"	1,0084	0,7612	80,0	
60,4	1,0500	0,7582	72,3	72,3
"	1,0472	0,7566	72,3	
48,8	1,0706	0,6780	47,6	47,6
24,3	1,0764	0,6066	22,7	
"	1,3308	0,7454	21,5	22,1

La penultima esperienza è meno attendibile delle altre perchè fatta con una miscela molto vicina alla composizione del criodrato.

Rappresentiamo ora graficamente questi risultati segnando sulle orizzontali passanti pei punti che rappresentano i punti di congelamento di determinate miscele liquide, la composizione dei cristalli che rispettivamente da tali miscele si separano. Otteniamo così dei punti che uniti fra loro e coi punti di fusione dei componenti puri, ci danno due tratti di curve AD e BE (fig. 1). Tutti i punti di tali curve hanno la proprietà già detta; dalla miscela liquida che corrisponde al punto criodratico C si separa il criodrato costituito da due specie di cristalli misti di cui le composizioni sono rappresentate dai punti D ed E; l'intervallo DE va circa dal 50 al 70 % di cloruro mercurico. Facciamo osservare che nelle separazioni di cristalli uniti una certa quantità di *acqua madre* rimane aderente ai cristalli stessi: per la qual cosa si comprende come le due curve debbano in realtà essere un po' più scostate l'una dall'altra, e l'intervallo DE un po' più ampio di quello che risulti dalle esperienze. È notevole poi che il tratto AD è assai più vicino ad AC di quello che sia BE rispetto a BC; e però, calcolando i coefficienti di ripartizione (cioè i rapporti dei due componenti nelle miscele liquide e nei rispettivi cristalli separati), si troverebbe pei cristalli nella forma del ioduro un coefficiente sensibilmente maggiore di quello relativo ai cristalli nella forma del cloruro.

Con ciò essendo terminata questa parte dello studio, siamo passati all'esame dei fenomeni di trasformazione allo stato solido. E che tali fenomeni avvenissero realmente, era subito reso manifesto dal fatto che tutte le masse cristalline gialle, ottenute facendo solidificare le miscele liquide, passavano, a temperatura ordinaria, in breve tempo al color rosso; e ciò anche se il loro contenuto in ioduro mercurico era minimo: così arrossavano persino miscele contenenti soltanto 1,8 mol. di ioduro in 100 parti. Questo strano fatto si

poteva interpretare in diversi modi: 1° Ammettendo che il cloruro mercurico non dia cristalli misti col ioduro nella forma rossa: in tal caso l'arrossamento sarebbe dovuto ad una semplice *scomposizione* dei cristalli misti gialli, instabili a bassa temperatura; 2° pensando, al contrario, che il cloruro possa cristallizzare in tutti i rapporti con la forma rossa del ioduro. Ma ciò è reso assai improbabile dal fatto che il bromuro mercurico cristallizza soltanto limitatamente con la forma rossa del ioduro (1); 3° infine era ammissibile che l'arrossamento si dovesse in parte ad una trasformazione in veri cristalli misti rossi, e in parte ad una scomposizione di quelli gialli. Per vedere ciò che avviene realmente, abbiamo esaminato le temperature di trasformazione delle miscele rosse nelle gialle; intanto, da un'esperienza sommaria si vede che qualsiasi miscela rossa passa al giallo a temperatura inferiore a quella di trasformazione del ioduro puro. Se ora il cloruro abbassa il punto di trasformazione del ioduro rosso, ciò significa che vi è solubile allo stato solido. Per esaminare con precisione i punti di trasformazione delle diverse miscele impiegammo due metodi (2).

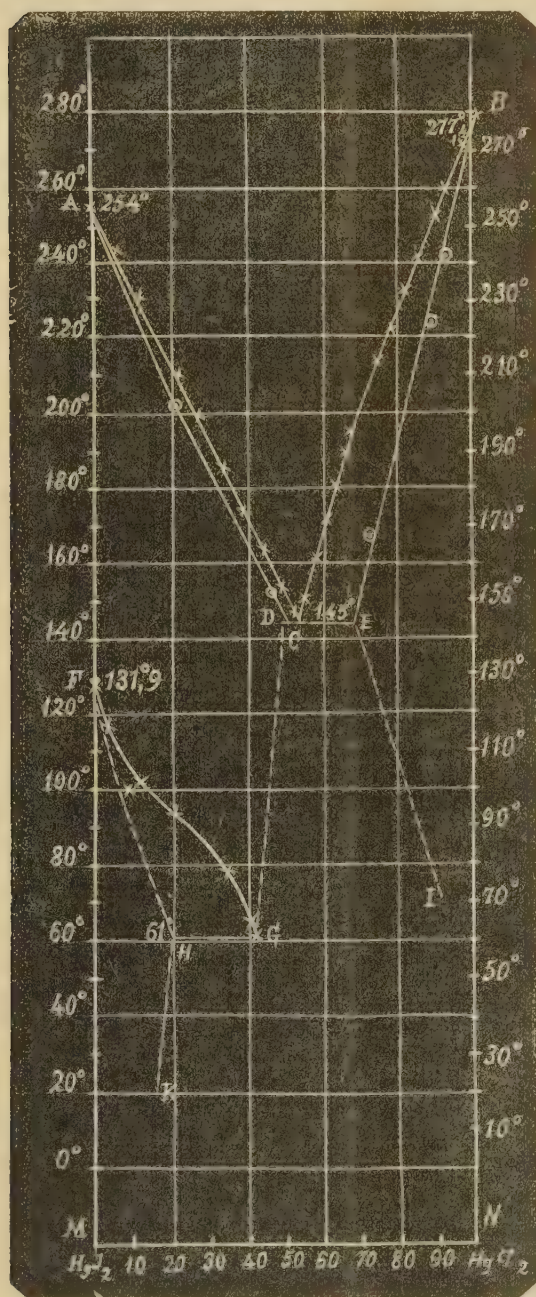


Fig. 1.

(1) Reinders, l. c.

(2) Il metodo dilatometrico non sarebbe adatto per queste sostanze, come ebbe già a vedere Reinders (l. c.) studiando il caso del bromuro e ioduro mercurici.



*Metodo termico.* — Consiste nel riscaldare la sostanza contenuta in un tubo e che circonda il bulbo d'un termometro, col vapore di un liquido che bolle a temperatura superiore al punto di trasformazione <sup>(1)</sup>; affinchè il riscaldamento non sia troppo rapido, il vapore non va in contatto immediato col tubo contenente la sostanza, ma con un secondo tubo che circonda l'altro. All'atto della trasformazione, la sostanza assorbe calore e però il termometro rimane qualche tempo stazionario. Notando la temperatura ad intervalli di tempo uguali e portando in un diagramma come ascisse i tempi e come ordinate le temperature, si ottengono delle curve che hanno un flesso al punto di trasformazione. Tale esperienza eseguita con ioduro mercurico puro (I) e con una miscela contenente 3.5 mol. (II) per cento di cloruro mercurico riscaldati con vapore di xilolo (p. cb. 141°) diede i seguenti risultati:

I		II	
Temperatura letta di 30'' in 30''	Aumento della temp. per ogni 30''	Temperatura letta di 30'' in 30''	Aumento della temp. per ogni 30''
119,4		102,4	
122,1	2,7	105,3	2,9
124,4	2,3	107,8	2,5
126,3	1,9	110,1	2,3
127,9	1,6	112,1	2,0
129,2	1,3	113,8	1,7
130,2	1,0	115,4	1,6
130,9	0,7	116,8	1,4
131,4	0,5	118,2	1,4
131,7	0,3	119,8	1,6
131,9	0,2	121,5	1,7
131,9	0,0	123,3	1,8
131,9	0,0		
131,9	0,0		
131,9	0,0		
131,9	0,0		
132,0	0,1		
132,1	0,1		
132,35	0,25		
132,65	0,3		
133,0	0,35		
133,4	0,4		

I punti di trasformazione sono dunque pel ioduro puro 139°,9, e per la miscela circa 117°. Le curve relative sono rappresentate dalla fig. 2. Come si vede, nel caso della miscela il flesso è assai meno sensibile che pel ioduro puro: ciò proviene dal fatto che non si tratta qui di una vera trasformazione isoterica, ma le miscele si trasformano lungo tutto un intervallo di temperatura. Questo fatto è così pronunciato nelle miscele a maggior conte-

(1) Bellati e Romanese, Atti Ist. Veneto [5] 6, 1051.

nuto di sublimato, che non è più possibile per esse determinare con questo metodo i punti di trasformazione.

*Metodo ottico.* — Consiste semplicemente nell'osservare i cambiamenti di colore che avvengono nelle diverse miscele e diverse temperature. Noi ope-

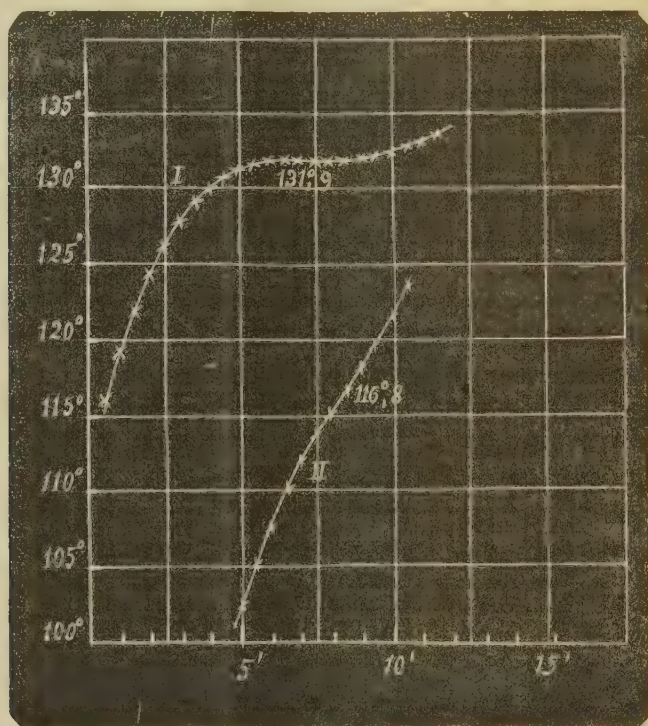


FIG. 2.

rammo così: una serie di tubi contenenti miscele di varie composizioni ottenute fondendo insieme i componenti, poi polverizzando la massa ed attendendo che fosse del tutto arrossata, veniva immersa nell'acqua di un termostato. La temperatura, a partire da quella più bassa alla quale avvenivano delle trasformazioni, veniva mantenuta costante per 24 ore, dopo di che veniva fatta salire di uno o due gradi, per poi mantenerla di nuovo costante, e così via. Ogni volta si teneva conto delle miscele che si potevano ritenere *completamente trasformate*. I dati che seguono si riferiscono dunque alle temperature, alle quali le trasformazioni si potevano considerare terminate:

Composizione delle miscele mol. $\text{HgCl}_2$ %	Temperature di trasformazione
8,3	100°
21,5	94
34,7	78
40,4	65
42,7	61



Abbiamo poi verificato che l'ultima miscela è quella che, con la minima quantità di cloruro, dà il massimo abbassamento del punto di trasformazione; tale miscela segna manifestamente il limite massimo di solubilità allo stato solido del cloruro mercurico nel ioduro rosso. I punti di trasformazione trovati possono servire a tracciare nel solido modo la curva di trasformazione FG (fig. 1), la quale ci dà le temperature cui delle diverse miscele gialle, fino al 42,7 % di sublimato, si cominciano a separare cristalli misti rossi. La curva punteggiata FH, di cui non abbiamo sperimentalmente determinato nessun punto, rappresenta con le convenzioni già dette, la composizione di quei cristalli rossi. Per completare l'interpretazione del sistema rimangono ancora poche considerazioni giustificate dalle considerazioni teoriche del Roozeboom e dai casi simili precedentemente studiati per via sperimentale.

La DG rappresenta la *curva di raffreddamento* dei cristalli del criodrato nella forma del ioduro; EI è la curva di raffreddamento dei cristalli misti nella forma del cloruro. Il fatto già accennato che a bassa temperatura anche le miscele con oltre 42,7 mol. % di sublimato arrossano, rende verosimile la supposizione che i cristalli misti nella forma del cloruro, stabili a temperatura elevata, subiscano a bassa temperatura una *decomposizione* in cristalli rossi, ricchi in ioduro, ed in cristalli di cloruro puro. Perciò abbiamo disegnato la curva EI avvicinandosi rapidamente all'asse BN.

Finalmente HK è la curva di raffreddamento dei cristalli rossi. Dopo ciò è facile comprendere la natura delle varie miscele nei varî campi delimitate dalle curve descritte.

Chiarito in tal modo il comportamento delle miscele di cloruro e ioduro di mercurio, vogliamo riportare i dati relativi a due esperienze fatte con queste sostanze per ottenere cristalli misti per sublimazione (vedi memoria citata):

I Miscela primitiva:	gr. 5,9962 HgI <sub>2</sub>	Cristalli analizzati	gr. 0,9766
	" 3,0236 HgCl <sub>2</sub>	HgS ottenuto	" 0,6832
II Miscela primitiva:	gr. 3,4324 HgI <sub>2</sub>	Cristalli analizzati	gr. 9,8152
	" 7,0100 HgCl <sub>2</sub>	HgS ottenuto	" 0,5815

HgI<sub>2</sub> in 100 parti in peso

	nella miscela primitiva C <sub>0</sub>	nei cristalli sublimati C <sub>1</sub>	$\alpha = \frac{C_1}{C_0}$
I	66,36	45,61	0,68
II	32,87	41,61	1,26

Come si vede i valori del coefficiente di ripartizione  $\alpha$  non concordano affatto; ciò è spiegabile pensando che le due sostanze danno due serie distinte di cristalli misti, e che il comportamento di questi alla sublimazione non può essere così semplice come nel caso che si abbia una sola serie di cristalli misti.

Cogliamo qui l'occasione per far notare come da misure di Mitscherlich e di Nordenskiöld risulti un notevole isomorfismo cristallografico fra cloruro, bromuro, ioduro di mercurio e l'ossido dello stesso elemento. Noi stiamo studiando questo caso, sia nei riguardi della eventuale formazione di cristalli misti, sia per verificare l'esistenza ed i campi di stabilità dei numerosi composti intermedi (ossicloruri ecc.) che vennero preparati da diversi sperimentatori.

**Geologia.** — *Il Flysch del Montenegro sud-orientale.* Nota I del dott. ALESSANDRO MARTELLI, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

Seguendo quei concetti fisico-geografici che hanno indotto l'Hassert <sup>(1)</sup> a distinguere nel Montenegro tre forme principali di paesaggio in relazione ai terreni carsici, ai terreni della zona scistosa e a quelli della pianura e margini costieri, mi limito in questa Nota ad un accenno geologico su taluni di quei complessi scistosi i quali, in mezzo al prevalente e straordinario sviluppo assunto dalla formazione calcareo-mesozoica del tipo dinarico, imprimono un cambiamento notevole nella fisiografia di alcune parti del così detto paese dei Kuči, a sud-est del Montenegro. In seguito spero di poter pubblicare per intero il risultato delle mie ricerche e osservazioni geologiche sulla regione montenegrina adiacente all'Albania settentrionale e compresa all'incirca fra la Cijevna (*Albanese*: Zem), la Morača e il gruppo montuoso del Kom, regione in modo particolare presa da me in esame nell'estate dell'anno scorso.

Non so quali frutti può aver dato la buona volontà con la quale, incoraggiato dai consigli del mio maestro prof. Carlo De Stefani, accettai di far parte della missione scientifica italiana diretta dell'egregio prof. Antonio Baldacci e di intraprendere ricerche geologiche nel Montenegro, ma dalle osservazioni compiute e dalle raccolte, abbastanza ricche, riportate, oso sperare che anche i miei modesti lavori potranno apportare nuove contribuzioni alla geologia montenegrina, che ha già dato argomento a pregiate pubblicazioni per parte specialmente del Tietze, Baldacci, Hassert, Cvijić e Vinassa de' Regny.

Le formazioni scistose del paese dei Kuči nel versante della Morača sono intramezzate alla Creta e al Trias e presentano tutte una corrispondenza notevole nel carattere litologico.

Se per recarci nei distretti montuosi e più orientali del principato scegliamo da Podgorica la via per Medun e Orahovo o la mulattiera molto più

<sup>(1)</sup> Hassert K., *Montenegro auf Grund eigener Reisen und Beobachtungen*, Verhandl. der Gesellsch. für Erdk. zu Berlin, Heft. 2, 1894. — *Beiträge zur physischen Geographie von Montenegro*. Petermann's Mittheilungen, Ergänzungs, Heft 115, Gotha 1895.



accidentata e difficile per la Kakarička Gora, Fundina, e lo Zatrijebač, ad una quota altimetrica fra 500 e 550 metri s'incontra un insieme di arenarie e di argilloscisti rossi, gialli e verdastri, assai friabili, e sull'età dei quali gli autori non sono concordi anche perchè mancarono alle loro investigazioni sicuri dati paleontologici.

Il Tietze <sup>(1)</sup> riconobbe pel primo presso Listac, fra la Morača e la Zeta, formazioni simili al *flysch* in un complesso di rocce consistenti in arenarie micacee, argilloscisti rossi e verdi, e marne con fucoidi. Altro *flysch* corrispondente a questo venne pure da lui osservato a settentrione di Podgorica presso Doljani e Zlatica, e a Medun. L'autore riscontra in queste formazioni molta analogia col carattere del *flysch* ma per la mancanza di fossili rimane incerto nel riferimento tanto che si domanda se non è più semplice, invece che un impigliamento di rocce eoceniche nelle pieghe della Creta, l'ammettere l'intromissione di una specie di *flysch* nelle parti inferiori della massa cretacea avvalorando questo concetto col ricordo che in talune parti dell'Erzegovina, per esempio presso Ulog, il calcare cretaceo passa a *flysch*.

L'Hassert <sup>(2)</sup> riferisce, come si rileva pure dalla sua carta geologica, queste formazioni dei Kuči al *flysch* cretaceo, e della stessa opinione è pure il Vinassa <sup>(3)</sup>, mentre il Baldacci <sup>(4)</sup> le assegnerebbe, a parer mio giustamente, all'Eocene. Un'attiva denudazione ha interrotto la continuità del *flysch* di Medun con quello di Premići, che è specialmente sviluppato ad ovest ed a sud-ovest dell'Helm.

Anche il *flysch* di Premići sarebbe, secondo il Vinassa, da riferirsi al Cretaceo, giacchè all'autore non sarebbero risultate piegature e rovesciamenti negli strati mesozoici da giustificare la presenza di impigliamenti eocenici.

Non si può dire che manchino le analogie litologiche fra questo *flysch* dell'interno e quello litoraneo, il quale, dove non è interrotto dall'erosione, si ritrova sull'estrema costa dalmata fra Cattaro, Budua, Castellastua e quindi, in territorio montenegrino, fra Antivari e Dulcigno. Nelle argille scagliose rosse di Cattaro identiche a quelle a sud-ovest dell'Helm, il prof. De Stefani raccolse delle piccole nummuliti e delle *chonditres*, ed io a Premići, alternante con simili argilloscisti osservai e raccolsi una brecciola nummulitica ricca di resti organici e in modo particolare di altre foraminifere che

<sup>(1)</sup> Tietze E., *Geologische Uebersicht von Montenegro*. Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt, pag. 72, Wien 1884.

<sup>(2)</sup> Hassert K., *Beiträge zur physischen Geographie von Montenegro*. — Conf. II. *Geologische Uebersicht von Montenegro*, loc. cit.

<sup>(3)</sup> Vinassa de Regny P. E., *Osservazioni geologiche sul Montenegro orientale e meridionale*. Boll. Soc. Geol. it. Vol. XXI (1902).

<sup>(4)</sup> Baldacci L., *Escursione geologico-mineralogica nel Montenegro*. Boll. Com. geol. it. Vol. XVII (1886).

ci autorizzano ad escludere in modo assoluto l'appartenenza al Cretaceo di questa *facies* di *flysch*.

Le piccole nummuliti di Premiçi appartengono nella quasi totalità alle forme a strie radiate in generale o meandriciformi e sprovviste di granulazioni. Queste che il Prever in un ottimo lavoro <sup>(1)</sup> propone di distinguere col nome sottogenerico di *Hantkenia*, ci rappresentano ordinariamente gli orizzonti più alti delle nummuliti. Nella brecciola in esame le Orbitoidi hanno un forte predominio specifico e numerico sulle nummuliti e su ogni altra foraminifera. Ecco quali sono le specie determinate nella brecciola di Premiçi.

- Nummulites (Hantkenia) budensis* Hantk.
- N. (Hantkenia) Fichteli* Michel.
- N. (Hantkenia) Tournouëri* de la Harpe.
- N. Hantkenia* sp. ind.
- Operculina* conf. *canalifera* d'Arch.
- Orbitoides (Orthophragmina) aspera* Gumb.
- O. (Orthophragmina) radians* d'Arch.
- O. (Orthophragmina) dispansa* Sow.
- O. (Orthophragmina) applanata* Gumb.
- O. (Orthophragmina) stella* Gumb.
- Anomalina* sp.

L'aggruppamento di questa microfauna è caratteristico e corrispondente a quello degli strati a *Clavulina Szaboi*, nei quali l'*Hantkenia budensis* e le *Orthophragmine* suddette assumono un'importanza ed un valore notevolissimo. Inoltre, tutte le citate forme sono a comune con la microfauna già studiata da Hantken <sup>(2)</sup> e da Oppenheim <sup>(3)</sup> nell'Eocene di Priabona, e quindi rimane stabilito senz'altro che il complesso scistoso di Premiçi appartiene all'Eocene superiore.

Se il criterio paleontologico è il solo che ci ha condotto a riconoscere la vera età di questa formazione scistosa, quello stratigrafico ci prova pure che il *flysch* in parola sta sopra alla serie di tutti gli altri terreni, malgrado che a prima vista alcuno potesse interpretarlo come una zona interposta e a contatto fra formazioni ippuritiche ed altre dolomitiche più antiche. In questa dolomia io non ebbi la fortuna di trovare fossili, ma il Vinassa vi distinse con sicurezza la *Gyroporella triasina* Schaur, e la *Diplopore*

(1) Prever P., *Nummuliti dell'Appennino centrale e meridionale*. Mémoires de la Société paléont. Suisse, vol. XXIX, pag. 11, anno 1902.

(2) Hantken M., *Die fauna der Clavulina Szaboi Schichten*. Mittheilungen aus dem Jahrb. der k. ung. geol. Anstalt, Bd. IV, H. I, Budapest 1875.

(3) Oppenheim P., *Die Priabonaschichten und ihre Fauna*. Palaeontographica, Bd. 47, Stuttgart.



*annulata* Schaft, per cui non si può dubitare della sua appartenenza al Trias.

Non riescirà qui superfluo l'accennare che l'ossatura principale del cosiddetto altipiano dei Kuči viene costituita dai terreni abbastanza uniformi del Trias, i quali nei dintorni dello Žijovo affiorano nel mezzo in un grande ellissoide avvolto poi da terreni secondari più recenti, rialzati e compressi in pieghe per lo più strette e non di rado complicate e difficili a determinare in conseguenza della grande omogeneità litologica presentata dai calcari di quella località. In relazione con quello dello Žijovo, il Trias ricomparisce a costituire la pendice superiore dei rilievi che dominano al di sopra di Fundina, la pianura della Morača inferiore, e a giudicare almeno dalla maggiore inclinazione a sud-ovest presentata dagli strati nella trincea naturale che divide le alture di Fundina da quella della Kakarička Gora, in contrapposto di quella minore a nord-est che si può osservare fra Premići e l'Helm, sembrerebbe che la piega avesse il proprio asse inclinato di poco meno di 45° verso la pianura. Sull'Helm non affiora il Trias ma solo il sovrastante calcare cretaceo, e dato il parziale rovesciamento della piega triassica che viene a giorno, come abbiamo detto, sui fianchi diruti dei monti di Fundina, si comprende in qual modo il paese di Kuči assuma l'aspetto morfologico di un altipiano, iniziandosi ad occidente con le alture che si elevano ripide e denudate sopra a Podgorica e rimanendo delimitato a nord dalla profonda incisione della Morača, e a sud dall'imponente cañon del Zem.

La valle inferiore della Morača dopo la confluenza con la Zeta è longitudinale e subparallela, al pari della maggioranza dei rilievi del Montenegro, alla linea di sollevamento delle Alpi Dinariche. Il pendio inferiore dei rilievi che fra il Zem e la Morača segnano l'inizio dell'aspro e carsico altipiano dei Kuči, è costituito da un'ala di sinclinale variamente corrosa e denudata. A giudicare dai resti di rudiste che vi ho osservato e raccolto, la formazione calcarea della parte inferiore della Kakarička Gora appartarrebbe al Cretaceo superiore e sarebbe molto simile a quelle litoranee della Dalmazia. Più in alto succedono quelle formazioni cretacee riferibili ad un orizzonte inferiore al precedente, che continuano in territorio albanese fino al Zem e che interrotte dagli affioramenti triassici presso ai monti di Fundina, si mostrano bene sviluppate, con numerose pieghe secondarie e intramezzate da doline e polje, fra l'Helm e lo Žijovo nella regione dello Zatrijebač. Questi particolari valgono a provarci che la disposizione degli strati non è qui tanto semplice, e che nulla contrasta col ritenere il *flysch* a sud e sud-est di Premići, come impigliato fra gli strati della formazione mesozoica. Un'attiva denudazione accidentando aspramente la Kakarička Gora e nel mettere allo scoperto gran parte della formazione dolomitica sottostante alla Creta avrebbe lasciato solo scarse tracce dei terreni del *flysch*. Infine, è tutt'altro che improbabile che lembi di *flysch* siano fra la Morača, il Zem e lo Žijovo, rimasti racchiusi



fra le anse dei ripiegamenti cretacei, perchè nella parte occidentale dei Kuči, frequenti variazioni nell'immersione degli strati attestano spesso la presenza di piccole pieghe secondarie nella serie cretacea dello Zatrijebač, Orahovo e Ubli; pieghe secondarie che sarebbe ben difficile avvertire senza la bussola. Il Trias è segnato con una striscia continua lungo la metà dell'interno del Montenegro, sulle carte del Tietze e dell'Hassert, ma i suoi confini sono tracciati dagli Autori con criteri molto soggettivi. In seguito al risultato delle mie escursioni, il Trias dell'interno del Montenegro per quanto si riferisce al paese dei Kuči e all'adiacente regione albanese, deve essere circoscritto da una linea che riunendo le pendici meridionali del Hum Orahovski, del Kunj Kostić e della Maja Linersit in territorio albanese, segna poi ad oriente il limite della zona scistosa presso Rikavac, Širokar e il Monojevo e circonda da settentrione ad occidente la massa montuosa dello Žijovo fra Brskut, Strapče, Radeč velje e Hum Orahovski.

Al termine meridionale dell'ellissoide dello Žijovo, tanto sul fianco sud del Hum Orahovski, quanto alla base del Kunj Kostić nella località di Greča sul Zem in zona neutra fra Albania e Montenegro, interposta alla superficie fra le formazioni cretacee che ricoprono le pendici inferiori delle alture e quelle triassiche affioranti in alto, si ritrova di nuovo una *facies* di *flysch*. Vinassa, che ha percorso la regione di confine albanese, assegna giustamente al Turoniano i calcari di Greča, ma non avendo trovato fossili nella sovrastante Kostiča, in base ad analogie litologiche, riferisce pure alla Creta la parte sud-orientale della zona segnata come triassica dal Tietze e dall'Hassert; in conseguenza di ciò considera pure cretaceo il *flysch* di Greča ritenendo che esso rappresenti soltanto un'intercalazione di scisti fra due piani diversi (cfr. loc. cit., pp. 491, 492, 529). Non mi risulta che il *flysch* di Greča sia intercalato al Cretaceo, ma mi sembra invece che esso occupi una posizione ben definita sopra al *Rudistenkalk*. Infatti salendo verso nord nella Kostiča, allorchè si sono lasciati i terreni scistosi di Greča, ci si ritrova subito fra i calcari del Trias, che, pur mostrando analogie non indifferenti con taluni di quelli cretacei, presentano tracce, sebbene scarse, di piccoli *Megalodus* e di crinoidi triassici. Anche nei fianchi meridionali del Kunj Kostić ho trovato fossili triassici, e abbondanti calcari con *Megalodus*, identici a quelli dell'Appennino romano attribuiti al *Dachstein*, ho pure raccolto nello Žiojvo, nella Kostiča e nelle alture che separano la stessa Kostiča dall'esteso territorio scistoso del Montenegro orientale. Le condizioni stratigrafiche del Turoniano sotto gli scisti in parola, e quelle differenti del Trias, che si ritrova ad un livello altimetrico più elevato, fanno del resto facilmente avvertire che il *flysch* di Greča è compreso in uno stretto ripiegamento di strati cretacei. Ed invero, alla base del *flysch* troviamo gli strati della Creta inclinati a nord-nord-est di 35°, mentre la formazione triassica, sulla quale deve poggiare la Creta e che fa parte dell'ellissoide dello Žijovo in



cui la direzione dell'asse dell'anticlinale è da nord-nord-ovest a sud-sud-est, ha sopra Greča un'immersione opposta, vale a dire a sud-sud-ovest.

Il *flysch* dell'Hum Orahovski, analogo nella costituzione geologica al Kunj Kostić, è meno sviluppato e litologicamente meno variato di quello di Greča, dove insieme con gli scisti argillosi si hanno pure calcari scistosi rossi, i quali in sezione sottile mi hanno mostrato al microscopio piccole foraminifere e in prevalenza *globigerine*. Notevoli pure sono i calcari marnosi e gli scisti passanti a ftaniti, ed i diaspri rossi, rosso-vinati e variegati.

Accennato così brevemente ai terreni scistosi che trovansi nel versante della Morača, passeremo ad un rapido esame di quelli che nel paese dei Kuči trovansi all'inizio del versante danubiano, giacchè lo spartiacque adriatico-pontico è qui rappresentato da una linea sinuosa che interessa in direzione meridiana la zona orientale del Montenegro, e in conseguenza della sua posizione sta a provare il maggiore addensamento dei rilievi montuosi presso al margine della depressione adriatica, in contrapposto col paesaggio collinoso serbo-macedone che delimita ad ovest il corrispondente tratto di bacino danubiano.

V. C.

